

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 2/62

C07C 9/14

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98117815.4

[43]公开日 2000年3月8日

[11]公开号 CN 1246467A

[22]申请日 1998.8.27 [21]申请号 98117815.4

[71]申请人 中国石油化工集团公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 谢文华 何奕工 闵恩泽

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 周建秋

权利要求书1页 说明书10页 附图页数1页

[54]发明名称 一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法

[57]摘要

本发明提供一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法,是在反应温度为-10℃~200℃,反应压力为0.1~10MPa,原料重量空速为0.1~20小时⁻¹,原料烷烯比为2~50的条件下,将含有碳原子数为3~6的异构烷烃和碳原子数为3~6的单烯烃的原料与一种催化剂接触,其特征在于所说催化剂由40~95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1~60重%的一种Brönsted酸以及0.3~15重%的一种Lewis酸所组成,其中所说Brönsted酸为一种杂多酸或者一种无机矿物酸,所说路易斯酸选自AlCl₃、BF₃或者XF₅,其中X为P、As、Sb或者Bi。采用本发明方法时催化剂活性组分不易流失,不产生设备腐蚀及环境污染,而且反应转化率和选择性都较高。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法，该方法是在反应温度为-10℃ ~ 200℃，反应压力为0.1 ~ 10MPa，原料重量空速为0.1 ~ 20小时⁻¹，原料烷烯比为2 ~ 50的条件下，将含有碳原子数为3 ~ 6的异构烷烃和碳原子数为3 ~ 6的单烯烃的原料与一种催化剂接触，其特征在于所说催化剂由40 ~ 95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1 ~ 60重%的一种Brönsted酸以及0.3 ~ 15重%的一种Lewis酸所组成。
2. 按照权利要求1的烷基化方法，其中反应温度为10 ~ 80℃，反应压力为0.5 ~ 3MPa，原料重量空速(WHSV)为2 ~ 8小时⁻¹，原料烷烯比为10 ~ 40。
3. 按照权利要求1的烷基化方法，其中所说异构烷烃中优选的是异丁烷，所说单烯烃中优选的是包括1 - 丁烯、2 - 丁烯和异丁烯在内的丁烯。
4. 按照权利要求1的烷基化方法，其中所用催化剂中所说多孔无机载体为包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆在内的无机金属氧化物、包括Al₂O₃-SiO₂、Al₂O₃-MgO、SiO₂-TiO₂、ZrO₂-TiO₂在内的复合无机金属氧化物、具有层状结构的水滑石类氧化物、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、分子筛、以及活性炭。
5. 按照权利要求4的烷基化方法，其中所说多孔无机载体为包括氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆或者它们的复合氧化物在内的多孔无机氧化物或者是活性炭，其表面积为≥100m²/g。
6. 按照权利要求1的烷基化方法，其中所用催化剂中所说Brönsted 酸为一种杂多酸或者一种包括H₂SO₄、HCl、HNO₃、HClO₄在内的无机矿物酸，其中所说杂多酸通式为H_{8-n}[AM₁₂O₄₀]，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5；所说路易斯酸选自AlCl₃、BF₃或者XF₅，其中X为P、As、Sb或者Bi。
7. 按照权利要求1或6的烷基化方法，其中所说Brönsted 酸为一种杂多酸。
8. 按照权利要求1或6的烷基化方法，其中所说路易斯酸为BF₃或者SbF₅。

说 明 书

一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法

本发明涉及一种异构烷烃与烯烃的烷基化方法。

异构烷烃与烯烃的烷基化反应过程是指C₃ - C₆ 的异构烷烃(一般是指异丁烷)与C₃ - C₆的单键烯烃反应生成异构的长链烷烃的反应过程。如：异丁烷与丁烯烷基化反应生成的C₈异构烷烃，具有高的辛烷值(研究法辛烷值RON: 96-98，马达法辛烷值MON:94-96)和低的Reid蒸汽压，是一种性能优良的汽油调和成份，也是所谓的新配方汽油的重要调和成分。

异构烷烃与烯烃的烷基化反应是炼油工业的一个重要过程，目前，工业上普遍使用的催化剂是硫酸和氢氟酸，这类液体酸催化剂对异构烷烃与烯烃的烷基化反应有良好的催化活性，其产物烷基化油具有高辛烷值，但由于这类液体酸催化剂会带来严重设备腐蚀和环境污染，采用固体酸催化剂取而代之是解决上述问题的最有效的方法之一，同时，采用固体酸还将使产物与催化剂更易于分离，而催化剂也可以循环使用。因此，这一研究领域受到国际上的普遍重视，到目前为止，已有大量关于固体酸烷基化催化剂的文献、专利报导。目前，固体酸烷基化催化剂以其性质大致可分为以下四类：

1. 分子筛类：以不同结构、组成的分子筛为烷基化催化剂的文献、专利报导很多，如美国专利USP3,549,557，3,644,565，3,647,916，3,917,738，4,384,161，4,992,615，5,516,962，5,475,175，以及中国专利CN1057641A等，涉及的分子筛有REY、HY、 β 、MCM和ZSM系列等。

2. 酸促进型固体超强酸和复合氧化物型的固体超强酸：其中以SO₄²⁻/载体为主，载体可为多种氧化物，如ZrO₂，TiO₂，Al₂O₃等，发表专利有：JPN 01245853，JP51-6509；USP3,962,133，USP4,116,880，USP3,975,299，GB1432720，GB1389237等。

3. 液体超强酸或L酸负载型的固体超强酸：由于大多数液体超强酸及强L酸对上述烷基化反应均有良好催化活性，因此将其负载在一定载体上形成的固体超强酸一般也都有良好催化活性，例如以SbF₅，CF₃SO₃H，H₂SO₄，HF-SbF₅，H₂SO₃F-SbF₅，BF₃等负载在SiO₂、Al₂O₃及一些复合氧化物及分子筛上，发表的专利有EP0043395A，EP0623388A1，EP0645184A1，CN10731275A，USP3,852,371，USP3,678,120，USP3,855,342，USP4,202,986，USP4,463,212，USP5,012,033，USP5,354,938，USP5,574,201，WO94/24075等。

4. 杂多酸类：以杂多酸或杂多酸盐在均相或多相催化体系中催化烷基化反应，或是在超临界条件下进行烷基化反应，如日本专利特开平7-157443，CN1125639A，1125640A，CN1184797A，JP7238040，JP7233098，JP7157443，EP561284A，USP5,324,881等。

前两类催化剂在烷基化过程中的致命缺点是迅速失活，在数小时甚至数十分钟内，其活性已从100%降到很低的水平，且产物分布也并不理想，详尽论述见A. Corma的综述论文(Catal. Rev. Sci. Eng., 35(4), 483-570(1993))。第3类催化剂中的多数实际上并不是完全的固体酸催化剂，以液体酸附载制成的催化剂，由于其中所附载的液体酸的附载牢度差，具有相当的流动性，虽然也有用工艺上的办法来弥补，但仍不可避免其流失，而且大量含卤酸以液体形式存在，虽然比HF降低了挥发度，但在一定程度上仍然存在腐蚀问题。以气体L酸，如BF₃附载制成催化剂，也有游离的BF₃的存在，所以仍有环境污染的问题。

本发明的目的是采用一种新的催化剂体系提供一种低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法，以克服现有技术中催化剂活性组分容易流失等缺点。

本发明提供的低碳异构烷烃与烯烃的烷基化方法是在反应温度为-10℃～200℃，优选10～80℃，反应压力为0.1～10MPa，优选0.5～3MPa，原料重量空速(WHSV)为0.1～20小时⁻¹，优选2～8小时⁻¹，原料烷烯比为2～50，优选10～40的条件下，将含有碳原子数为3～6的异构烷烃和碳原子数为3～6的单烯烃的原料与一种催化剂接触，其特征在于所说催化剂由40～95重%的一种多孔无机载体和负载其上的1～60重%的一种Brönsted酸(B酸)以及0.3～15重%的一种Lewis酸(L酸)所组成。

本发明所提供的烷基化方法中所说原料重量空速是指单位时间单位重量催化剂上通过的所说异构烷烃和所说单烯烃的总的重量；所说原料烷烯比是指原料中所说异构烷烃与所说单烯烃的摩尔比；所说异构烷烃中优选的是异丁烷，所说单烯烃中优选的是包括1-丁烯、2-丁烯和异丁烯在内的丁烯。

本发明所提供的烷基化方法所用催化剂中所说多孔无机载体可以是各种无机金属氧化物如氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、氧化锆等、复合无机金属氧化物如Al₂O₃-SiO₂、Al₂O₃-MgO、SiO₂-TiO₂、ZrO₂-TiO₂等、具有层状结构的水滑石类氧化物、天然或人工合成的硅铝酸盐沸石、分子筛、及各种活性炭等，本发明对其没有特别的限制，其中优选的是包括氧化铝、氧化硅、氧化

钛、氧化锆或者它们的复合氧化物在内的多孔无机氧化物或者是活性炭，其表面积为 $\geq 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明所提供的烷基化方法所用催化剂中所说Brönsted 酸为一种杂多酸或者一种包括 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 在内的无机矿物酸，其中所说杂多酸通式为 $\text{H}_{8-n}[\text{AM}_{12}\text{O}_{40}]$ ，其中A为P或Si，M为W或Mo，n为A的价态，其值为4或5。本发明优选的Brönsted酸为杂多酸。

本发明所提供的烷基化方法所用催化剂中所说路易斯酸选自 AlCl_3 、 BF_3 或者 XF_5 ，其中X为P、As、Sb或者Bi，优选的路易斯酸为 BF_3 或者 SbF_5 。

本发明所提供的烷基化方法可以在固定床反应器、间歇釜式反应器、移动床、流动床或三相泥浆床等反应器中进行，本发明对其没有特别的限制。

本发明提供的方法由于所用催化剂采用B-L共轭固体酸体系，B酸与L酸都是均匀附载在载体上，由于B酸和L酸间的相互作用及B酸和L酸与载体间的相互作用，B酸和L酸的附载牢度高，催化体系中无游离组份，活性组分不易流失，不产生设备腐蚀及环境污染，而且反应转化率和选择性都较高。

下面通过实施例对本发明做进一步的说明。

图1为本发明实施例所用的试验装置的示意图，它仅用于说明本发明实施例所用试验装置，而并不限制本发明的保护范围。

L酸附载装置主要包括一个L酸储存罐10，截止阀V7和V8。

烷基化反应系统包括：

(1). 进料计量系统：采用精密计量泵3(美国TSP公司出品)从反应物料罐2中将已配成要求烷烯比的异丁烷和丁烯打入反应器中。进料量由反应物料罐2下的精密电子天平1计量。

(2). 反应系统：5为可加热的反应器，12为带有循环冷冻系统的反应器，两反应器可以替换使用，在本专利中，如无特殊说明，所使用的均为反应器5。两反应器均可以装25ml催化剂，加热炉的恒温区域保证催化剂床层的温度均一和恒定。反应器中催化剂床层的温度由英国West公司生产的控温仪表控制，反应器的压力由高精密压力控制器(美国Anaheim公司出品)控制，确保反应器中的温度和压力稳定和准确。

3. 分离和分析系统：反应产物和未反应的物料首先经过外部通有循环冷却水的双向阀7，再经过高压和低压两级分离器(分别为8和9)将液相反应产物

(烷基化油)和气相未反应的物料(异丁烷和烯烃)分开，未反应的物料流经湿式流量计11后，进入在线气相色谱定时分析，烷基化油由V18定时取出，在另外一台色谱上分析全组成。

分析方法：采用SP-3420色谱仪在线分析气相产物的组成，色谱柱为50m × 0.2mm的OV-01毛细管交联柱；用HP-5890(美国惠普公司出品)色谱仪分析烷基化油从C₃~C₁₂的全组成，色谱柱为50m × 0.2mm的OV-01毛细管柱。

另外图1中的4均为装有4A分子筛的干燥管，6为尾气吸收净化塔，P1~P5为压力表，V6为减压阀，V10为流量调节阀，V12、V14为背压阀，其余为截止阀。

各实施例中使用的反应原料烷烃和烯烃的组成如表1所示，但各实施例和对比例中所说原料烷烯比是指混合后的原料中异构烷烃与单烯烃的实际摩尔比。

表1

异丁烷(重%)		丁烯(重%)	
丙烷	1.82	1-丁烯 + 异丁烯	2.92
异丁烷	94.85	正丁烷	11.62
正丁烷	2.21	顺丁烯-2	57.70
丁烯	1.12	反丁烯-2	27.76

实施例1

一. 本发明所用催化剂HPW-SbF₅/SiO₂的制备：

将3.3g磷钨酸(按干基重量计，北京化工厂商业产品，分析纯，简记为HPW，下同)溶解在40ml水中，向其中加入10g粗孔硅胶(青岛硅胶厂生产，比表面积为488米²/克，粒度为250~450微米，下同)，在60℃水浴上浸渍24小时后，继续在水浴上蒸干，再移入烘箱中100℃烘干24小时，得到磷钨酸负载量为25重%的前体HPW/SiO₂。L酸的附载是在反应器中进行的，见附图1，首先将反应器前的V3、V19、V7、V8关闭，反应器后的V9打开，V11关闭。将10g上面所说前体HPW/SiO₂置于反应器5中，由减压阀V6调节P5压力为0.2MPa，打开V5、V4，并通过V10调节N₂气流速为15毫升/分钟，使高纯N₂气流经反应器5，并将反应器5加热至150℃，将其中的HPW/SiO₂加热处理6小时，然后将

反应器5降温到50℃，关闭V4，打开V7、V8，用氮气为载气流经装有L酸SbF₅的容器10，携带SbF₅(美国ACROS ORGANIC公司制，分析纯)分子通入反应器5，连续通气附载12小时，然后将反应器5的温度调至30℃，然后关闭V7、V8，打开V4，用N₂气吹扫反应器中的催化剂1小时，以去掉未附载和附载不牢的L酸，催化剂即制备完成。

二. 按照本发明的异丁烷与丁烯的烷基化反应：

反应开始前使反应系统中的阀均处于关闭状态，先调节减压阀V6，使P5的压力达到反应压力，打开V5、V4，用N₂将反应器的压力充至设定的反应压力，在本实例中为3MPa，然后关闭V5，打开V1，向反应原料罐2中通入N₂，使之保持0.9~1MPa的压力(由压力表P1观察其压力)，使反应原料为液态，用计量泵3精确打入已配成要求烷烯比的原料，并由电子天平1计量进料量，打开V2、V3、V4，使反应原料经干燥管4进入反应器5。反应开始后，关闭V9，打开V11、V12、V17、V13、V14、V15，其中V12和V14为背压阀，分别用来调节反应器和高压分离器的压力，并分别由压力表P3和P4观察系统压力；经过两级分离，尾气由湿式流量计11流出，计量气体流量，以进行物料平衡计算，同时，尾气流经气相色谱，定时测定其组成，以确定反应的转化率，定时由V18收集产物并分析其组成。反应条件及结果见表2。

对比例1

本对比例说明用液体酸硫酸作为异丁烷与丁烯烷基化反应的催化剂的效果。用73.3g(40ml)浓度为95%的H₂SO₄为催化剂，在釜式反应器中进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。在反应器压力(用氮气充压)为0.7MPa下，加入18.0g表1中所列异丁烷。然后在强烈搅拌下将反应温度调至10℃，加入3.48g表1中所列丁烯。反应持续进行2.0小时，然后用气相色谱分别分析釜中气相组成和液相组成。反应结果及其它反应条件见表2。

实施例2

按实施例1的催化剂制备过程制备磷钨酸负载量为5重%的催化剂SbF₅-HPW/SiO₂：将0.5g磷钨酸溶解在30ml水中，加入9.5g粗孔硅胶，在60℃水浴上浸渍24小时后，继续蒸干，再移入烘箱中100℃烘干24小时，得到磷钨酸负载量为5重%的前体HPW/SiO₂。然后按照实施例1中的相同方法在此前体

上负载SbF₅。

用上述制得的催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化反应，催化剂用量、反应物料组成及反应过程均同实施例1。反应条件及结果见表3。

表2

催化剂 反应条件	HPW(25%)-SbF ₅ /SiO ₂				H ₂ SO ₄
进料烷烯比:	30				6.0
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	2.0				2.0
反应压力 (MPa):	3.0				0.7
反应温度 (℃)	30				10
反应时间 (小时):	20	30	40	50	2
丁烯转化率 (重 %):	100	100	100	100	100
碳五以上产物分布 (重 %):					
C ₅	7.31	2.99	8.63	4.02	0.2
C ₆	5.27	2.49	3.27	2.77	1.10
C ₇	7.31	4.36	5.14	4.12	2.80
C ₈	74.16	73.39	67.61	70.07	63.80
C ₉ 以上	5.92	16.73	13.21	18.99	31.40
TMP*	38.39	51.66	46.42	51.12	46.08
C ₈ 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*表2中的TMP表示三甲基戊烷，包括其所有异构体：2,2,4—三甲基戊烷，2,2,3—三甲基戊烷，2,3,4—三甲基戊烷，2,3,3—三甲基戊烷。

实施例4

该实施例为条件实验，催化剂制备过程及烷基化操作过程同实施例1，其反应条件及反应结果见表4。

实施例5

按实施例1所述的相同方法用活性炭（北京新华木材厂商业产品）代替粗孔硅胶，制得HPW (25%)-SbF₅/活性炭催化剂，并用该催化剂按照实施例1中的相同方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。反应条件及结果见表5。

表3

催化剂	SbF ₅ -HPW (5 %)/SiO ₂			
反应条件				
进料烷烯比:	30			
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	2.0			
反应压力 (MPa):	3.0			
反应温度 (°C)	30			
反应时间 (小时):	20	30	40	50
丁烯转化率 (重 %):	100	100	96	93
碳五以上产物分布 (重 %):				
C ₅	3.34	4.92	2.48	5.46
C ₆	2.79	2.91	2.01	1.62
C ₇	4.42	4.01	2.57	2.01
C ₈	75.81	69.24	64.01	62.88
C ₉ 以上	13.57	18.91	27.29	28.06
TMP	53.23	49.14	42.24	33.42
C ₈ 烯烃	0.00	0.00	0.53	1.00

表4

催化剂	SbF ₅ -HPW (25 %)/SiO ₂			
反应条件				
进料烷烯比:	30	7	15	40
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	0.2	2	2	15
反应压力 (MPa):	3.0	3.5	8.0	4.0
反应温度 (°C)	0	100	30	50
反应时间 (小时):	10	10	10	10
丁烯转化率 (重 %):	80.0	100	96	93
碳五以上产物分布 (重 %):				
C ₅	2.01	1.05	2.70	1.25
C ₆	4.85	2.42	3.10	2.21
C ₇	1.16	3.58	0.44	1.55
C ₈	68.42	66.55	69.58	60.57
C ₉ 以上	22.98	22.75	20.44	34.41
TMP	33.23	44.03	40.44	39.25
C ₈ 烯烃	0.00	0.00	0.00	0.00

表5

催化剂	HPW (25 %)-SbF ₅ /活性炭			
反应条件				
进料烷烯比:	30			
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	2.0			
反应压力 (MPa):	3.0			
反应温度 (℃)	30			
反应时间 (小时):	20	30	40	50
丁烯转化率 (重 %):	100	100	92	90
碳五以上产物分布 (重 %):				
C ₅	5.22	3.68	3.69	1.67
C ₆	4.00	4.23	2.61	1.20
C ₇	6.09	6.41	2.72	0.72
C ₈	69.52	75.20	59.80	60.80
C ₉ 以上	15.26	10.06	29.01	35.53
TMP	51.88	49.34	40.93	37.96
C ₈ 烯烃	0.00	0.00	0.75	1.65

实施例6

在50毫升5%的H₂SO₄水溶液中加入10g粗孔硅胶，于60℃水浴中浸渍24小时后，转入100℃烘箱中烘干15小时，制得H₂SO₄负载量为25重%的前体H₂SO₄/SiO₂，再按与实施例1相同的方法在该前体上附载上SbF₅，制成SbF₅-H₂SO₄/SiO₂催化剂，然后按照与实施例1相同的方法用该催化剂进行异丁烷与丁烯的烷基化反应，其反应条件和结果见表6。

表6

催化剂	$H_2SO_4-SbF_5/SiO_2$		
反应条件	进料烷烯比:	30	
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	2.0		
反应压力 (MPa):	3.0		
反应温度(°C)	30		
反应时间 (小时):	2	10	20
丁烯转化率 (重 %):	100	100	93
碳五以上产物分布 (重 %):			
C ₅	2.29	1.81	2.40
C ₆	1.68	1.42	1.53
C ₇	0.87	0.84	1.12
C ₈	64.33	66.14	63.59
C ₉ 以上	30.69	30.50	31.65
TMP	28.43	28.80	28.11
C ₈ 烯烃	7.70	5.80	9.19

表7

催化剂	SbF_5-HCl/SiO_2		
反应条件	进料烷烯比:	30	
原料重量空速 (小时 ⁻¹):	2.0		
反应压力 (MPa):	3.0		
反应温度 (°C):	30		
反应时间 (小时):	2	10	20
丁烯转化率 (重 %):	100	94	90
碳五以上产物分布 (重 %):			
C ₅	1.44	1.51	2.91
C ₆	1.57	1.46	2.28
C ₇	1.48	1.40	1.74
C ₈	69.07	65.93	68.78
C ₉ 以上	26.89	28.75	24.39
TMP	32.22	29.54	28.39
C ₈ 烯烃	6.90	6.54	14.99

实施例7

按照与实施例6相同的方法，用HCl代替H₂SO₄制得催化剂SbF₅-HCl/SiO₂，并进行异丁烷与丁烯的烷基化反应，反应条件及结果见表7。

实施例8

按照实施例1中的相同方法用硅钼酸(按干基重量计，北京化工厂商业产品，分析纯，简记为HSiMo)代替磷钨酸制得催化剂HSiMo-SbF₅/SiO₂，并按照与实施例1相同的方法进行异丁烷与丁烯的烷基化反应。反应条件及反应结果见表8。

表8

催化剂	SbF ₅ -HSiMo /SiO ₂		
反应条件			
进料烷烯比:	30		
原料重量空速(小时 ⁻¹):	2.0		
反应压力(MPa):	3.0		
反应温度(℃):	30		
反应时间(小时):	2	16	24
丁烯转化率(重%):	100	100	100
碳五以上产物分布(重%):			
C ₅	0.65	7.34	2.77
C ₆	1.99	5.74	2.16
C ₇	4.28	8.53	3.98
C ₈	72.07	69.36	75.59
C ₉ 以上	14.59	9.59	15.50
TMP	47.23	43.79	49.69
C ₈ 烯烃	0.00	0.00	0.00

96.06.27
说 明 书 附 图

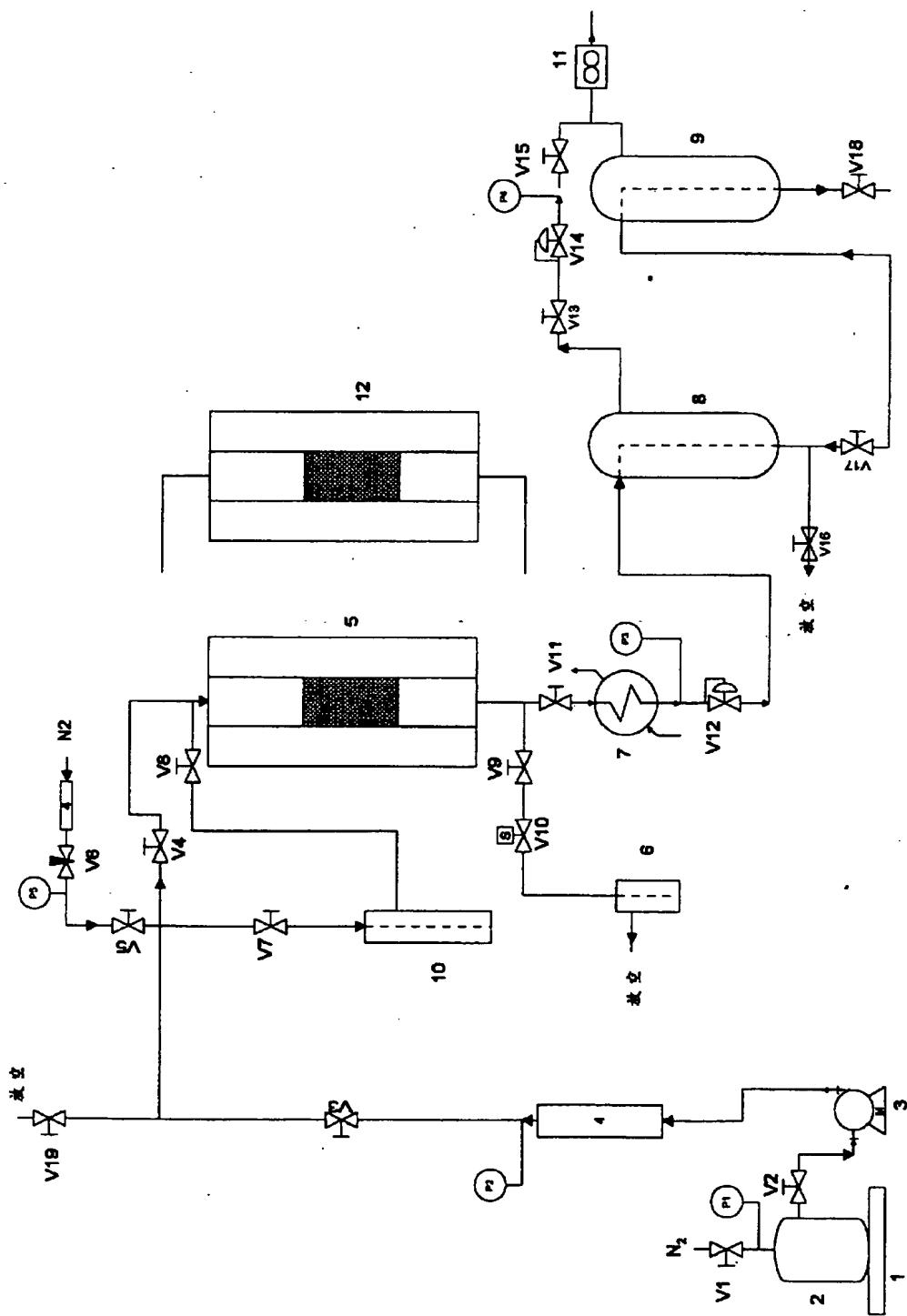


图1

Abstract of CN1246467

A process for the alkylation of isomeric paraffin and olefin features that in the condition of -10-200 deg.C, 0.1-10 MPa, 0.1-20/hr of raw material's weight space speed and 2-50 of ane/ene ratio, the isomeric paraffin containing 3-6 carbon atoms and monoolefin containing 3-6 carbon atoms are in contact with a catalyst. Said catalyst contains porous inorganic carrier (40-95 wt.%), Bronsted acid (1-60 wt.%) and Lewis acid (0.3-15 wt.%). Said Bronsted acid is a heteropoly acid or an inorganic mineral acid. Said Lewis acid is chosen from AlCl₃, BF₃ or XF₅, where X is P, As, Sb or Bi. Its advantages are not lossing active components of catalyst easily, no equipment corrosion and environmental pollution, and high transform rate and selectivity of reaction.